

CURSO DE POSGRADO: QUÍMICA DE MATERIALES INORGÁNICOS

Objetivos

1. Enseñar las bases fundamentales de la química del estado sólido, incluyendo la descripción de las estructuras cristalinas.
2. Analizar las principales familias estructurales de materiales inorgánicos.
3. Capacitar a los estudiantes en el manejo de materiales de frontera que han tenido un gran impacto tecnológico.
4. Introducir a los estudiantes en el uso de herramientas computacionales para el estudio y diseño de materiales inorgánicos, incluyendo métodos de simulación y modelado que complementen la investigación experimental.

Módulo 1: Fundamentos de Materiales Inorgánicos y Cristaloquímica

Objetivo: Este módulo establecerá las bases teóricas de la química del estado sólido, crucial para entender la estructura y propiedades de los materiales inorgánicos.

Contenido:

1.1. Revisión de Conceptos Básicos y Enlace Químico en Sólidos (Dra. Valeria C. Fuertes; 4 horas)

- o Tipos de enlaces en sólidos inorgánicos: iónico, covalente, metálico.
- o Teorías del campo cristalino (TCC) y del campo ligando (TCL) para complejos de metales de transición.
- o Estructura electrónica de los complejos: propiedades magnéticas y teoría del campo cristalino.
- o Efecto Jahn-Teller y sus implicaciones estructurales y termodinámicas.
- o Teoría de Orbitales Moleculares (TOM) para sólidos: descripción de bandas, aislantes, semiconductores (intrínsecos y extrínsecos, *tipo n y p*, de valencia controlada) y conductores. Mecanismo de conducción por *hopping*.

1.2. Cristaloquímica y Descripción de Estructuras Cristalinas (Dra. Valeria C. Fuertes; 3 horas)

- o Estructuras de empaquetamiento compacto (cúbico y hexagonal compacto). Sitios intersticiales tetraédricos y octaédricos.
- o Descripción de estructuras de compuestos binarios y ternarios: blenda de zinc (ZnS), fluorita (CaF₂), wurtzita (ZnS), arseniuro de níquel (NiAs), rutilo (TiO₂), CdI₂, CdCl₂. Estructuras complejas (perovskitas, espinelas, granates).
- o Descripción de estructuras como poliedros encadenados.

1.3. Factores que Afectan las Estructuras Cristalinas (Dr. Juan M. De Paoli; 2 horas)

- o Fórmula general, valencia y números de coordinación. Tamaños atómicos e iónicos.
- o Estructuras iónicas: principios generales. Regla de la relación de radios (relación de radios de frontera y estructuras distorsionadas).
- o Energía de la red cristalina: ciclo de Born-Haber y cálculos termoquímicos.
- o Valencia y longitud de enlace: regla de la suma de valencia.

- o Efecto de par de electrones no-enlazantes.

Módulo 2: Óxidos Funcionales: énfasis en Perovskitas y Espinelas

Objetivo: Este módulo se centrará en la relación entre la estructura, las propiedades y las aplicaciones de óxidos complejos funcionales, incluyendo el análisis de sus características magnéticas y eléctricas.

Contenido:

2.1. Estructuras de Óxidos Relevantes (Dr. Juan M. De Paoli; 2 horas)

- o Perovskitas (ABO_3): estructura ideal y distorsiones. Ejemplos de óxidos de titanio, niobio, manganitas, cupratos. Rotaciones de los octaedros en perovskitas y su efecto sobre la estructura cristalina y las propiedades físicas.
- o Espinelas (AB_2O_4): estructura normal e inversa. Ejemplos de ferritas, cromitas, aluminatos.
- o Granates y otros óxidos de metales de transición relevantes.

2.2. Propiedades Magnéticas en Óxidos (Dr. Raúl E. Carbonio; 3 horas)

- o Comportamiento de sustancias en un campo magnético. Efecto de la temperatura: leyes de Curie y Curie-Weiss.
- o Paramagnetismo. Cálculo de momentos magnéticos de iones de metales de transición.
- o Mecanismos de ordenamiento ferro- y antiferromagnético. Superintercambio.
- o Reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson aplicadas a estructuras de perovskita.
- o Ciclos de histéresis. Magnetorresistencia y multiferroicidad.
- o Magnetismo en Perovskitas, Espinelas y Granates.
- o El fenómeno de la Magnetización Reversa. Sus aplicaciones.

2.3. Propiedades Eléctricas en Óxidos (Dr. Raúl E. Carbonio; 3 horas)

- o Análisis sencillo de las estructuras de bandas mediante el método semiempírico basado en cristalografía de J. B. Goodenough.
- o Materiales dieléctricos. Ferroelectricidad y piezoelectricidad.
- o Efecto de las distorsiones debidas a electrones d sobre las propiedades eléctricas.
- o Transiciones metal-aislante y su relación con la estructura cristalina.
- o Algunas aplicaciones basadas en propiedades eléctricas.

Módulo 3: Materiales Laminares e Intercambio Iónico (LDH y Arcillas)

Objetivo: Este módulo profundizará en los materiales laminares, sus propiedades superficiales y sus distintas aplicaciones en el ámbito biomédico.

Contenido (Dr. Ricardo Rojas; 6 horas):

3.1. Estructura y Clasificación de Sólidos Laminares

- o Compuestos de intercalación.

- o LDH (Hidróxidos Dobles Laminares): estructura, variabilidad de composición, síntesis.
- o Arcillas (filosilicatos): tipos principales (caolinita, montmorillonita), estructura, propiedades.

3.2. Propiedades superficiales de Sólidos Laminares.

- o Desarrollo de carga superficial y reactividad ácido-base
- o Hidrofobicidad
- o Funcionalización con agentes orgánicos e inorgánicos
- o Aplicaciones de la funcionalización en áreas clave

3.3. Aplicaciones de Materiales Laminares

- o Aplicaciones biomédicas.
- o Aplicaciones catalíticas y fotocatalíticas.
- o Aplicaciones ambientales.

Módulo 4: Simulación y Modelado de Materiales

Objetivo: Este módulo introducirá a los estudiantes a las herramientas computacionales para predecir y entender las propiedades de los materiales.

Contenido (Dr. Marcelo M. Mariscal; 4 horas):

4.1. Introducción a la Química Computacional y Simulación de Materiales

- o Niveles de teoría (ab-initio, DFT, dinámica molecular).

4.2. Predicción de Propiedades

- o Propiedades estructurales, electrónicas, térmicas, mecánicas, reactividad-catálisis, magnéticas y vibracionales.

4.3. Simulación de Interfases y Defectos

4.4. Herramientas Computacionales para el Estudio de Materiales Inorgánicos

Módulo 5: Materiales para Baterías de Litio y Post-litio.

Objetivo: Este módulo se enfocará en la relación estructura/actividad de materiales claves para las tecnologías de almacenamiento de energía electroquímica, con énfasis en las baterías de litio y post-litio.

Contenido (Dr. German Lener; 4 horas):

5.1. Fundamentos de las baterías de litio y post-litio.

- o Principios de funcionamiento. Voltaje de operación, potencia, capacidad y densidad energética.
- o Estructura cristalina, vibracional y electrónica de materiales activos. Difusión iónica y transferencia electrónica.
- o Reacciones de intercalación y de conversión.

5.2. Materiales activos para baterías de iones litio (Li^+) y sodio (Na^+):

- Cátodos. Materiales laminares (óxidos y sulfuros), polianiones (sulfatos y fosfatos), sales de roca y espinelas.
- Ánodos: Materiales de carbono y silicio.
- Electrolitos cerámicos para baterías de estado sólido.

5.3. Nuevas Generaciones de Baterías: Baterías de litio-azufre, baterías de Zn, K, Ca, Mg, baterías híbridas, configuración anode-free.

5.4. Combinación de experimentos y simulaciones computacionales: Aplicación al diseño y caracterización de materiales. Escalado, fabricación y automatización.

Módulo 6: Nanomateriales de Carbono y Composites

Objetivo: Este módulo se centrará en los nanomateriales de carbono y sus compuestos, destacando sus propiedades únicas y aplicaciones en electrodos para conversión y almacenamiento de energía.

Contenido:

6.1. Introducción a los Nanomateriales de Carbono (Dra. Gabriela I. Lacconi; 2 horas)

- Grafeno, nanotubos de carbono (SWCNT, MWCNT), fullerenos, puntos cuánticos de carbono.
- Métodos de síntesis y aplicaciones.

6.2. Propiedades Únicas (Dra. Gabriela I. Lacconi; 1 hora)

- Propiedades electrónicas, mecánicas, térmicas y ópticas.

6.3. Materiales Compuestos Avanzados (Dr. Esteban Franceschini; 1 hora)

- Diseño y la síntesis de composites de matriz metálica reforzados con nanomateriales de carbono.
- Incorporación de nanomateriales de carbono —grafeno, nanotubos o nanofibras— para mejorar las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y de resistencia a la corrosión de la matriz metálica.

6.4. Aplicaciones en electrodos avanzados (Dr. Esteban Franceschini; 2 horas)

- Aplicaciones en electrodos avanzados para conversión y almacenamiento de energía, recubrimientos funcionales y componentes estructurales de alta performance.
- Desafíos actuales de la síntesis y escalado, dispersión homogénea de los nanorefuerzos en la matriz, compatibilidad interfacial y optimización de las propiedades finales del composite.

6.5. Materiales Compósitos con aplicación en Supercapacitores (Dr. Omar E. Linarez Pérez; 3 horas)

- Clasificación de los supercapacitores. Principios de funcionamiento.
- Materiales de electrodo. Propiedades. Conceptos electroquímicos clave (voltaje, capacidad, densidad de energía, densidad de potencia).

CRONOGRAMA

Lunes 16/02	Martes 17/02	Miércoles 18/02	Jueves 19/02	Viernes 20/02
FERIADO DE CARNAVAL	FERIADO DE CARNAVAL	Módulo 1 <i>Fuertes (5 h)</i>	Módulo 1 <i>Fuertes (2 h)</i> <i>De Paoli (2 h)</i>	Módulo 2 <i>De Paoli (2 h)</i> <i>Carbonio (2 h)</i>
Lunes 23/02	Martes 24/02	Miércoles 25/02	Jueves 26/02	Viernes 27/02
Módulo 2 <i>Carbonio (4 h)</i>	Módulo 3 <i>Rojas (4 h)</i>	Módulo 3 <i>Rojas (2 h)</i> Módulo 4 <i>Mariscal (2 h)</i>	Módulo 4 <i>Mariscal (2 h)</i> Módulo 5 <i>Lener (2 h)</i>	Módulo 5 <i>Lener (2 h)</i> Módulo 6 <i>Lacconi (3 h)</i>
Lunes 02/03	Martes 03/03			
Módulo 6 <i>Franceschini (3 h)</i>	Módulo 6 <i>Linarez (3 h)</i>			

Modo de Evaluación

Informe con un análisis crítico detallado de un artículo científico reciente, propuesto por los profesores. Deberá incluir la contextualización, la metodología, la discusión de resultados y una reflexión sobre el impacto.

Docentes

Valeria C. Fuertes: Prof. Adjunta / Dra. en Ciencias Químicas

Juan M. De Paoli: Prof. Adjunto / Dr. en Ciencias Químicas

Raúl E. Carbonio: Profesor Emérito / Dr. en Físico Química

Ricardo Rojas y Delgado: Prof. Adjunto/Dr en Química.

Marcelo M. Mariscal: Prof. Titular/ Dr. en Ciencias Químicas

Germán Lener: Prof. Adjunto/Dr. en Ciencias Químicas.

Gabriela I. Lacconi: Prof. Asociada/Dra. en Ciencias Químicas

Esteban Franceschini: Investigador Independiente CONICET/Dr. de la Universidad de Buenos Aires, Área Química

Omar E. Linarez Pérez: Profesor Adjunto/ Dr. en Ciencias Químicas

BIBLIOGRAFÍA (Cada uno complete con la suya, por favor)

Nota Ricardo. He uniformado el formato (usando gemini), la lista original está al final.

Módulo 1: Fundamentos de Materiales Inorgánicos y Cristaloquímica

Módulo 2: 2.1. Estructuras de Óxidos Relevantes

- West, A. R. (2014). **Solid State Chemistry and its Applications** (2nd ed., Student Edition). John Wiley & Sons, Ltd.
- Wold, A. & Dwight, K. (1993). **Solid State Chemistry: Synthesis, Structure, and Properties of Selected Oxides and Sulfides**. Springer-Science, Business Media, B.V.
- McCarroll, W. H. & Ramanujachary, K. V. (2006). Oxides: Solid-State Chemistry. En N. B. King (Ed.), **Encyclopedia of Inorganic Chemistry** (2nd ed.). John Wiley & Sons, Ltd.

Módulo 2: 2.2. Propiedades Magnéticas en Óxidos y 2.3. Propiedades Eléctricas en Óxidos

- Burdett, J. K. (1995). **Chemical Bonding in Solids**. Oxford University Press.
- Rao, C. N. R. & Raveau, B. (1998). **Transition Metal Oxides: Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides** (2nd ed.). Wiley-VCH.
- Cox, P. A. (1995). **Transition Metal Oxides: An Introduction to their Electronic Structure and Properties**. Clarendon Press.
- Cullity, B. D. & Graham, C. D. (2009). **Introduction to Magnetic Materials** (2nd ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Coey, J. M. D. (2010). **Magnetism and Magnetic Materials**. Cambridge University Press.
- Spalding, N. A. (2010). **Magnetic Materials: Fundamentals and Applications** (2nd ed.). Cambridge University Press.
- Greedan, J. E. (2017). Magnetic Oxides. En **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**. John Wiley & Sons, Ltd. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0116.pub2>
- Rabe, K. M., Ahn, C. H. & Triscone, J.-M. (Eds.). (2007). **Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective**. Springer Berlin Heidelberg.

- Thakur, P., Sharma, N., Pathak, D., Sharma, P., Kishore, K., Dhar, S. & Lal, M. (2024). State-of-art review on smart perovskites materials: properties and applications. *Emergent Materials*, 7, 667–694. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42247-024-00645-w>
-

Módulo 3: Materiales Laminares e Intercambio Iónico

- Rives, V. (Ed.). (2001). **Layered double hydroxides: present and future**. Nova Science Publishers, Inc.
 - Wypych, F. & Satyanarayana, K. G. (Eds.). (2004). **Clay surfaces: fundamentals and applications**. Academic Press.
 - Duan, X. & Evans, D. G. (Eds.). (2008). Layered double hydroxides. En **Structure and Bonding**. Springer Nature.
 - Meunier, A. (2005). **Clays**. Springer Nature.
 - Bukhtiyarova, M. V. (2019). A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 269, 494–506. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.018>
 - Rojas, R., Mosconi, G., Pablo, J. & Gil, G. A. (2022). Layered double hydroxide applications in biomedical implants. *Applied Clay Science*, 224, 106514. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106514>
 - Long, X., Wang, Z., Xiao, S., An, Y. & Yang, S. (2016). Transition metal based layered double hydroxides tailored for energy conversion and storage. 19(4).
 - Wang, P., Zhang, X., Zhou, B., Meng, F., Wang, Y. & Wen, G. (2023). Recent advance of layered double hydroxides materials: Structure, properties, synthesis, modification and applications of wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(6), 111191. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111191>
-

Módulo 4: Simulación y Modelado de Materiales

- Mariscal, M. M., Oviedo, O. A. & Leiva, E. P. M. (2012). **Metal Clusters and Nanoalloys: From Modeling to applications**. Springer.
- Thijssen, J. (2007). **Computational Physics** (2nd ed.). Cambridge University Press.
- Balbuena, P. & Seminario, J. M. (Eds.). (2007). **Nanomaterials: design and simulation**. Elsevier.
- Li, Q., Haque, A. U. & Bertino, M. F. (2020). **Nanomaterials for Sustainable Energy**. Springer.

- Jiménez-García, J. C., Franceschini, E. A., Morgan, N. A. B., Soldano, G. J. & Mariscal, M. M. (2024). Insights into H₂ and O₂ transport in the three-phase boundary of PEM fuel cells. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 91, 728–734.
- de la Rosa Abad, J. A., Bringa, E. M., Mejía-Rosales, S. J. & Mariscal, M. M. (2023). On the mechanical response in nanoalloys: the case of NiCo. *Faraday Discussions*, 242, 23-34.
- Patera, L. L., Bianchini, F., Africh, C., Dri, C., Soldano, G., Mariscal, M. M., Peressi, M. & Comelli, G. (2018). Real-time imaging of adatom-promoted graphene growth on nickel. *Science*, 359, 1243–1246.
- Cometto, F., Luo, Z., Zhao, S., Olmos-Asar, J., Mariscal, M. M., Ong, Q., Kern, K., Stellacci, F. & Lingenfelder, M. (2017). On the van der Waals interactions of n-alkanethiol-covered surfaces: From planar to curved surfaces. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 129, 16753-16757.
- Lee, Y.-J., Schade, N. B., Sun, L., Fan, J. A., Bae, D. R., Mariscal, M. M., Lee, G., Capasso, F., Cacanna, S. & Manohara, V. (2013). Ultra-Smooth, Highly Spherical Monocrystalline Gold Particles for Precision Plasmonics. *ACS Nano*, 7, 11064–11070.
- Rapallo, A., Olmos-Asar, J. A., Oviedo, O. A., Ludueña, M., Ferrando, R. & Mariscal, M. M. (2012). Thermal properties of Co/Au nanoalloys and comparison of different computer simulation techniques. *J. Phys. Chem. C*, 116, 17210-17218.

Módulo 5: Fundamentos de las Baterías de Litio y Post-Litio

- Park, J.-K. (2012). **Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Singh, A. N., et al. (2023). Unleashing the Potential of Sodium-Ion Batteries: Current State and Future Directions for Sustainable Energy Storage. *Adv. Funct. Mater.*, 33, 1–56.
- Wang, P.-F., et al. (2016). Suppressing the P2-O2 Phase Transition of Na_{0.67}Mn_{0.67}Ni_{0.33}O₂ by Magnesium Substitution for Improved Sodium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie*, 128, 7571–7575.
- Lener, G., Otero, M., Barraco, D. E. & Leiva, E. P. M. (2018). Energetics of silica lithiation and its applications to lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 259, 1053–1058.
- Lener, G., et al. (2018). A silica/carbon composite as anode for lithium-ion batteries with a large rate capability: Experiment and theoretical considerations. *Electrochimica Acta*, 279, 289–300.
- Monja, G., Lener, G., Leiva, E., et al. (2024). Anode-Free Post-Li metal Batteries. *Materials Horizons*. DOI: 10.1039/D4MH00529E.
- García-Soriano, F., Ceppi, S., Cometto, F., Primo, E., Barraco, D., Leiva, E., Luque, G., Stutz, G., Lener, G. & Bracamonte, M. (2023). Sepiolite as a Novel Polysulfide Trapper for energy applications: an Electrochemical, X-ray Spectroscopic and DFT study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* DOI: <https://doi.org/10.1039/D3CP03157H>

- Seo, D., Lee, J., Urban, A., Malik, R., Kang, S. & Ceder, G. (2016). The structural and chemical origin of the oxygen redox activity in layered and cation-disordered Li-excess cathode materials. *Nat. Chem.* DOI: 10.1038/NCHEM.2524
 - Katcho, N., Carrete, J., Reynaud, M., Rousse, G., Casas-Cabanas, M., Mingo, N., Rodríguez-Carvajal, J. & Carrasco, J. (2018). An investigation of the structural properties of Li and Na fast ion conductors using high-throughput bond-valence calculations and machine learning. *J. of Appl. Cryst.* DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576718018484>
-

Módulo 6: Nanomateriales de Carbono y Composites

- Singh, R. & Singh, R. K. (2017). A Review on Nano Materials of Carbon. *IOSR Journal of Applied Physics*, 9(6), 42–57.
- (2023). **Nanoparticles based Composites and Hybrids. Functionalities and Synthetic Methods and Study Cases.** CRC Press.
- Balakrishnan, A. & Subramanian, K. R. V. (Eds.). (2014). **Nanostructured Ceramic Oxides for Supercapacitor Applications** (1st ed.). CRC Press. DOI: <https://doi.org/10.1201/b16522>
- Minakshi, M. & Wickramaarachchi, K. (2023). Electrochemical aspects of supercapacitors in perspective: From electrochemical configurations to electrode materials processing. *Prog. Solid State Chem.*, 69, 100390. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2023.100390>
- Reenu, S., Phor, L., Kumar, A. & Chahal, S. (2024). Electrode materials for supercapacitors: A comprehensive review of advancements and performance. *J. Energy Storage*, 84, 110698. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.110698>
- Viswanath, N. V., Yesuraj, J., Ramesh, M., Kim, K. & Biswas, K. (2024). Fundamental aspects of perovskite oxides as an emerging material for supercapacitor applications and its anion intercalation mechanism - Review. *J. Energy Storage*, 78, 109968. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109968>